

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157419

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)Int.Cl. <sup>°</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08J 7/04	CEZ		C08J 7/04	CEZD CEZE
B05D 5/12			B05D 5/12	B
B32B 9/00			B32B 9/00	A
C08L 69/00	LPU		C08L 69/00	LPU
審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全6頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-321962

(22)出願日 平成7年(1995)12月11日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 後藤 英樹

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 透明導電性フィルム

(57)【要約】

【課題】 プラスチックフィルム液晶表示素子に用いられる透明導電性フィルムに、温度や湿度依存性が実質的に無いガスバリアー性を保有する無機質膜を、プラスチックフィルムの可撓性を損なわず、実用上十分な密着力をもって付与する。

【解決手段】 プラスチックフィルム面に、 $-OR_1$  ( $R_1$ はHもしくは、 $H-OR_1$ で表される化合物の常圧における沸点が $120^{\circ}C$ 以下となる化合物残基)で表される官能基を有する物質を含む有機樹脂層を形成し、その上に $Si(OR_2)_4$ で表されるテトラアルコキシシランに、 $M(OR_3)_n$ で表される金属アルコキシドまたは $PO(OR_4)_3$ で表されるリン酸エステルのうち、1種以上を加えたものの共加水分解溶液を塗布して得られる無機硬化層を形成し、更に透明導電性を有する薄膜を積層した透明導電性フィルムである。

	1 透明導電性薄膜
	2 無機硬化層
	3 有機樹脂層
	4 プラスチックフィルム基体

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転移温度が120℃以上で、実質的に非晶性であり、フィルム厚みでのリターデーション値が15nm以下である透明なプラスチックフィルム基体(A)の少なくとも一方の面に、 $-OR_1$  ( $R_1$ はHもしくは、 $H-OR_1$ で表される化合物の常圧における沸点が120℃以下となる化合物残基)で表される官能基を有する物質を含む有機樹脂層(B)を形成し、そのB層上に $Si(OR_2)_4$  ( $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基)で表されるテトラアルコキシシランに、 $M(OR_3)_n$  ( $M$ は金属元素、 $R_3$ は炭素数4以下のアルキル基、 $n$ は3から5の整数)で表される金属アルコキシドまたは $PO(OR_4)_3$  ( $R_4$ は炭素数4以下のアルキル基)で表されるリン酸エステルのうち、少なくとも1種以上を加えたものの共加水分解溶液を塗布し、120℃以上でプラスチックフィルム基体のガラス転移温度以下の条件で加熱して得られる無機硬化層(C)を形成した積層体の少なくとも一方の面に、透明導電性を有する薄膜(D)を積層したことを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項2】 透明なプラスチックフィルム基体(A)がポリカーボネート、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン樹脂の溶融押出成膜フィルムであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】 有機樹脂層の $-OR_1$  ( $R_1$ はHもしくは、 $H-OR_1$ で表される化合物の常圧における沸点が120℃以下となる化合物残基)で表される官能基を有する物質が、シランカップリング剤であることを特徴とする請求項1又は2記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】  $M(OR_3)_n$  ( $M$ は金属元素、 $R_3$ は炭素数4以下のアルキル基、 $n$ は3から5の整数)で表される金属アルコキシドが、周期表の3A族、4A族、5A族、4B族又は5B族のいずれかの金属元素からなる金属アルコキシドであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の透明導電性フィルム。

【請求項5】 無機硬化層(C)を形成した積層体の、無機硬化層(C)上にシランカップリング剤を含むUV硬化型アクリレート樹脂硬化層(E)を介し透明導電性を有する薄膜(D)を積層したことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の透明導電性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフィルム液晶表示素子に用いられる透明導電性フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエーテルスルホンフィルムなどの表面に、インジウムと錫の酸化物薄膜などを、スパッタリングなどの方法により積層した透明導電性フィルムが、フィルム液晶表示素子の透明電極基板用材料として使用

されている。フィルム液晶表示素子は液晶をプラスチックフィルム基板で密封して構成されるが、基板の伸び縮みや曲げによって内容積が変化すると液晶中にとけ込んでいた気体が泡になって表示機能を阻害するために、液晶に気体を溶け込ませない工夫が種々行われてきた。プラスチックフィルム基板にガスバリアー性を付与することも有効な手段として採用されている。ガスバリアー性付与は、ガスバリアー性の物質をプラスチックフィルムに塗布や蒸着等の手段で形成する方法がとられている。従来の技術では、ガスバリアー性の物質がポリビニルアルコールやポリ塩化ビニリデン等の樹脂の場合は、生産性が良く設備や技術の完成度の高い塗布方式が採られるが、これらの樹脂のガスバリアー性は温度・湿度により影響を受けるため完全とは言えないとの指摘がある。一方金属酸化物やガラスをガスバリアー性物質として、蒸着等の技術により極めて薄くプラスチックフィルムに積層することも検討されているが、生産性や設備・技術の完成度においてまだ実用レベルに達していない。そこで、手段として優れている塗布方式により、ガスバリアー性物質として優れている金属酸化物やガラスをプラスチックフィルム基板に形成することが望まれている。

【0003】 金属アルコキシドの加水分解物を基材に塗布して加熱することで、相当する金属酸化物層を形成することはすでによく知られているが、プラスチックフィルムに可撓性を保持して密着力のある金属酸化物層を形成することは容易では無い。特にガスバリアー性が求められる場合は、加水分解物に有機基が極力残らないことが求められ、可撓性や密着力を得るための手法と相反すると考えられてきた。従来から、ガラス転移温度が120℃以上で、実質的に非晶性であり、フィルム厚みでのリターデーション値が15nm以下である透明なプラスチックフィルムが基体として構成されていることが重要であるとの発明を進展させてきた。(特願昭58-30926、特願昭59-84060、特願平5-217775、特願平217776等) また、透明導電膜とプラスチックフィルムの密着力を向上させる為に、アンダーコート層を設け、そのアンダーコート層には、シランカップリング剤を含ませることが極めて効果的であることを見いだしている。(特願昭59-59509、特願平4-287134 8、特願平5-188416等)

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、プラスチックフィルム液晶表示素子に用いられる透明導電性フィルムに、温度や湿度依存性が実質的に無いガスバリアー性を保有する無機質膜を、プラスチックフィルムの可撓性を損なわず、実用上十分な密着力をもって付与することである。

## 【0005】

【課題を解決する為の手段】 今回、上記課題を達成するために、アルコキシシラン化合物の加水分解物を塗布乾

3

燥して無機薄膜を形成する技術を検討したところ、本発明者らが従来進めてきた構成との組み合わせにおいて、驚くべき相乗効果が得られ本発明に至った。

【0006】すなわち、ガラス転移温度が120℃以上で、実質的に非晶性であり、フィルム厚みでのリターデーション値が15nm以下である透明なプラスチックフィルム基体(A)の少なくとも一方の面に、 $-OR_1$  ( $R_1$ はHもしくは、 $H-OR_1$ で表される化合物の常圧における沸点が120℃以下となる化合物残基)で表される官能基を有する物質を含む有機樹脂層(B)を形成し、そのB層上に $Si(OR_2)_4$  ( $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基)で表されるテトラアルコキシシランに、 $M(OR_3)_n$  ( $R_3$ は炭素数4以下のアルキル基、 $n$ は3から5の整数)で表される金属アルコキシドまたは $PO(OR_4)_3$  ( $R_4$ は炭素数4以下のアルキル基)で表されるリン酸エステルのうち、少なくとも1種以上を加えたものの共加水分解溶液を塗布し、120℃以上でプラスチックフィルム基体のガラス転移温度以下の条件で加熱して得られる無機硬化層(C)を形成した積層体の少なくとも一方の面に、透明導電性を有する薄膜(D)を積層した透明導電性フィルムである。

【0007】

【発明の実施の形態】ガラス転移温度が120℃以上の、実質的に非晶性であるプラスチック樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、環状ポリオレフィン等があげられる。この中で上記有機樹脂層(B)との密着性において、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンが好ましく、ガラス転移温度が高いほど無機硬化層(C)を形成するのに高温で加熱できて有利であり、ポリエーテルサルホンが最も好ましい。これらの樹脂のフィルムを得るには溶融押出成膜法や溶剤キャスト法等が可能であるが、溶剤キャスト法は異物を介したり、リターデーションを小さくするには有利だが、生産性が低く、溶剤が残留する問題があり、特に肉厚のもので残留溶剤の問題が大きく、溶融押出成膜が好ましい。溶融押出成膜法はリターデーションを小さくすることが難しいと言われているが、成膜条件を精密に管理することで可能である。なお、リターデーションとは、高分子のように分極率が方向性を持つ物質中を進む光が直交する二方向の偏波に分かれて進む場合にフィルムを通り抜ける間に二偏波の伝達距離がずれる度合いを表しており、偏光を解消する作用がある。液晶表示素子の多くは偏光を利用しており、素材としてはリターデーションは全くないことが望ましいが、実用的には15nm以下であれば表示品位の低下は感知されない。

【0008】次に、プラスチックフィルム基体(A)の少なくとも一方の面に、 $-OR_1$  ( $R_1$ はHもしくは、 $H-OR_1$ で表される化合物の常圧における沸点が120℃以下となる化合物残基)で表される官能基を有する物

4

質を含む有機樹脂層(B)をプラスチックフィルム基体(A)と無機硬化層(C)との密着力を向上させるために形成する。 $-OH$ である物質としては、コロイダルシリカ等の表面に水酸基を持つ無機微粒子やセルロース、ポリビニルアルコール等の有機物質があげられる。 $H-OR_1$ で表される化合物の常圧における沸点が120℃以下となる化合物残基を有する物質としては、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 等のアルコール残基、 $-ONO_2$ 、 $-OCH_3$ 等があげられる。常圧で沸点が120℃以下であることは、無機硬化層(C)を形成するために120℃以上に加熱する工程において反応脱離物質が残留しない為に重要となる。特に、入手が容易であり、有機樹脂やそれを塗布液とするための溶剤への溶解性にすぐれるシランカップリング剤を用いることが好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $N$ - $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。

【0009】次に、有機樹脂層(B)の上に $Si(OR_2)_4$  ( $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基)で表されるテトラアルコキシシランに、 $M(OR_3)_n$  ( $M$ は金属元素、 $R_3$ は炭素数4以下のアルキル基、 $n$ は3から5の整数)で表される金属アルコキシドまたは $PO(OR_4)_3$  ( $R_4$ は炭素数4以下のアルキル基)で表されるリン酸エステルのうち、少なくとも1種以上を加えたものの共加水分解溶液を塗布し、120℃以上でプラスチックフィルム基体のガラス転移温度以下の条件で加熱して得られる無機硬化層(C)を形成する。有機樹脂層(B)を両面に形成した場合は、無機硬化層(C)の形成はその一方の面のみであっても、両面に行っても良い。 $M(OR_3)_n$  ( $M$ は金属元素、 $R_3$ は炭素数4以下のアルキル基、 $n$ は3から5の整数)で表される金属アルコキシドは、周期表の3A族、4A族、5A族、4B族又は5B族のいずれかの金属元素からなる金属アルコキシドであり、例えば、Ti、Al、Zr等である。上記以外の金属元素では十分なガスバリアー性を保有する無機硬化層は得られない。 $Si(OR_2)_4$  ( $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基)で表されるテトラアルコキシシランの加水分解方法はすでに良く知られており、例えば佐花清著『ゾルーゲル法の科学』(アグネ承風社)等を参照することが出来る。加水分解物やその縮重合物を塗布し無機膜を形成することも知られている。しかし、プラスチックフィルム液晶表示素子用透明導電フィルムに求められる特性を損なわず、目的とするガスバリアー性と可撓性、密着性を兼ね備えた無機硬化層(C)は、本発明によって

初めて達成される。まず、第一に単なる加水分解物の塗布によっては、加熱無機化での体積収縮によりフィルムがカールしたり、無機膜にクラックが入る。よって、塗布液はあらかじめ縮重合を進めたものでなくてはならない。次に、テトラアルコキシシランのR<sub>2</sub>は炭素数4以下のアルキル基でなくてはならない。これは、無機化の為に加熱条件である120℃以上の温度で、脱離反応で発生してくるアルコールが気体の状態であるために重要である。もし、液体や固体であると、無機膜に求めるガスバリアー性や密着性に重大な障害が発生する。

【0010】最後に、無機硬化層(C)を形成した積層体の少なくとも一方の面に、透明導電性を有する薄膜(D)を積層する。通常は、透明導電性薄膜(D)を無機硬化層(C)上に形成する。透明導電性を有する薄膜としては、インジウム、錫、アンチモン、亜鉛、カドミウム等の酸化物や、それらの複合体、金、銀、パラジウム等の金属が知られており特に限定されるものではないが、液晶表示素子には、通常はインジウム錫酸化物(ITO)が用いられる。透明導電性を有する薄膜の積層方法は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマCVD等があげられるが、通常は、ITOの薄膜を積層する場合は、スパッタリングが採用される。

【0011】透明導電性を有する薄膜(D)を無機硬化層(C)上に形成する前に、無機硬化層(C)に薄膜(D)との密着力を向上させるために下地処理をおこなうことも有効である。特に、シランカップリング剤を含むUV硬化型アクリレート樹脂硬化層(E)を塗布することは、薄膜(D)との密着性も無機硬化層(C)との密着性も優れており好ましい。

【0012】

【実施例】

《実施例1》 ポリエーテルサルホンフィルム(住友ベークライト(株)製スミライトFS-5300、ガラス転移温度223℃、厚み100μm、リターデーション10nm)の両面に、エポキシアクリレート15部、ウレタンアクリレート10部、ポリエステルアクリレート10部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2部、UV架橋開始剤1部、溶剤65部を混合した塗布液を、グラビアコーターにより、乾燥厚み3μmとなるよう塗布し硬化させて有機樹脂層を形成した。その上に、テトラエトキシシラン187g、チタンテトラエトキシド23g(テトラエトキシシランとチタンテトラエトキシドのモル比が90対10)、イソプロピルアルコール120gを混合し、40℃で12時間攪拌し、イソプロピルアルコール1.7kgを加えて塗布液とし、リバーコートにより、計算による乾燥塗布厚が0.1μmになるように塗布し、180℃の熱風乾燥炉によって加熱無機膜化し無機硬化層を形成した。この無機硬化膜を形成した段階で、オキシトラン法により、酸素ガス透過係数を測定したところ、湿度0%において0.6cc/m<sup>2</sup>・day・atmと、湿度95%において0.7cc/m<sup>2</sup>・day・atmと、塗布前のフィルムでは、湿度0%においても、200cc/m<sup>2</sup>・day・atmであったのに比べ格段に向上していた。さらに、この無機硬化膜の表面に、最初の工程でポリエーテルサルホンフィルムに塗布した塗布液と同じものを、リバーコートにより乾燥厚み3μmとなるように塗布し硬化させてUV硬化型アクリレート樹脂硬化層を形成した。次に、このUV硬化型アクリレート樹脂硬化層の上に、スパッタリングにより、ITOを表面抵抗が100Ω/□、光線透過率が80%となるように形成した。このようにして得られた透明導電フィルムを用いて、プラスチックフィルム液晶表示素子を作成し、80℃高温保存、60℃95%RH高温高湿保存試験を行ったが、1000時間経過後も、液晶表示素子に気泡の発生は見られなかった。このことは、無機硬化膜のガスバリアー性が、プラスチックフィルム液晶表示素子作成工程における、熱、薬品、曲げ、ラビング等の処理によっても損なわれなかったことを示している。また、ITOをエッチング除去した面どうしを、エポキシ樹脂で接着しピールテストを行ったが、500g/cmの剥離強度を示し、かつ剥離面はエポキシ樹脂接着面であった。なお、酸素ガス透過係数の測定方法はJIS K-7126、B法(等圧法)による。

【0013】《実施例2~5》 実施例1でのテトラエトキシシランとチタンテトラエトキシドのモル比を、それぞれ25対75(実施例2)、50対50(実施例3)、75対25(実施例4)、90対10(実施例5)としたこと以外は同様にして液晶表示素子を作成した。無機硬化膜を形成した段階での酸素ガス透過係数を表1に示した。

【0014】《実施例6》 実施例1で無機硬化層に混合するチタンテトラエトキシドを、アルミニウムエトキシドに変えたこと以外は同様にして液晶表示素子を作成した。無機硬化膜を形成した段階での酸素ガス透過係数を表1に示した。

《実施例7》 実施例1で無機硬化層に混合するチタンテトラエトキシドを、ジルコニウムテトラエトキシドに変えたこと以外は同様にして液晶表示素子を作成した。無機硬化膜を形成した段階での酸素ガス透過係数を表1に示した。

《実施例8》 実施例1で無機硬化層に混合するチタンテトラエトキシドを、リン酸トリエチルに変えたこと以外は同様にして液晶表示素子を作成した。無機硬化膜を形成した段階での酸素ガス透過係数を表1に示した。

【0015】《比較例1》 実施例1の無機硬化層とその上のUV硬化型アクリレート樹脂硬化層を形成しないで、比較実験を行ったところ、プラスチックフィルム液晶表示素子の高温保存、高温高湿保存試験ともに、240時間で気泡の発生が確認された。

【0016】《比較例2》 実施例1の無機硬化層とその上のUV硬化型アクリレート樹脂硬化層を形成しないで、比較実験を行ったところ、プラスチックフィルム液晶表示素子の高温保存、高温高湿保存試験ともに、240時間で気泡の発生が確認された。

【0016】《比較例2》 ポリエーテルサルホンフィルム上の有機樹脂層を、UV硬化型アクリレート樹脂からシランカップリング剤を除いた配合処方で形成した以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を作成した。比較試験を行ったところ、プラスチックフィルム液晶表示素子の高温高湿保存試験において、480時間で気泡の発生が確認された。この表示素子を調べると、シール樹脂部分で剥がれが生じていることが確認された。ITOをエッチング除去した面どうしを、エポキシ樹脂で接着しピールテストを行ったところ、50g/cm程度の剥離強度しか無く、剥離面を調べたところ、無機硬化層とポリエーテルサルホンフィルム上のUV硬化樹脂層の間で剥がれていた。

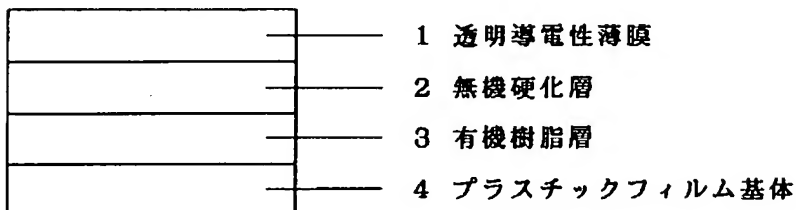
【0017】《比較例3》 実施例1において無機硬化層の代わりに、ポリビニルアルコール層を形成して酸素ガス透過係数を測定したところ、湿度0%においては0.3cc/m<sup>2</sup>・day・atmと良好なガスバリアー性を示したが、湿度95%において50cc/m<sup>2</sup>・day・atmと、高湿度下においてガスバリアー性の著しい低下が確認された。

【0018】

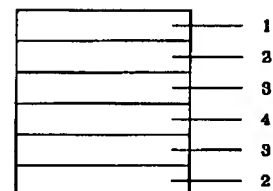
【表1】

	膜厚 [μm]	酸素ガス透過係数 [cc/m <sup>2</sup> ・atm・day]	
		0%RH	95%RH
実施例1	0.12	0.6	0.7
実施例2	0.13	0.6	0.9
実施例3	0.18	0.5	0.8
実施例4	0.13	0.7	0.9
実施例5	0.20	0.5	0.7
実施例6	0.23	0.8	1.0
実施例7	0.18	0.9	1.2
実施例8	0.15	0.6	0.8
比較例3	3.0	0.3	50.0

【図1】



【図2】



【0019】

【発明の効果】この発明により、プラスチックフィルム液晶表示素子用に好適な、温湿度依存性の無いガスバリアー性を保有する透明導電フィルムが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例断面図である。

【図2】本発明の実施例断面図で、プラスチックフィルム基体の両面に無機硬化層を設けた例である。

【図3】本発明の実施例断面図で、無機硬化層の上にUV硬化型アクリレート樹脂硬化層を設けた例である。

【図4】本発明の実施例断面図で、無機硬化層の上にUV硬化型アクリレート樹脂硬化層を設けた例である。

【符号の説明】

1・・・透明導電性薄膜(D)

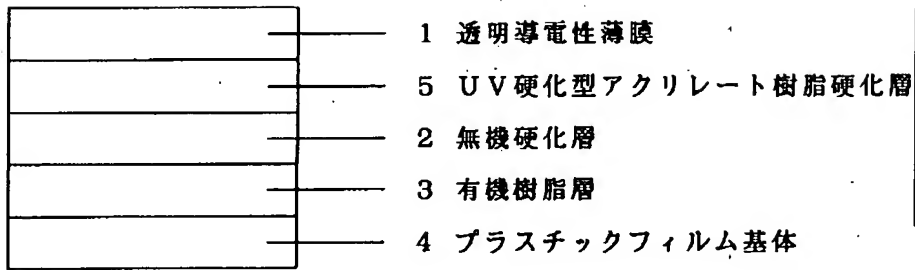
2・・・無機硬化層(C)

3・・・有機樹脂層(B)

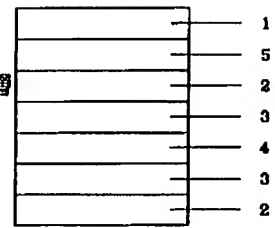
4・・・プラスチックフィルム基体(A)

5・・・UV硬化型アクリレート樹脂硬化層(E)

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 81/06

識別記号

LRF

片内整理番号

FI

C08L 81/06

技術表示箇所

LRF